Das I-T-Diagramm des Methans auf Grund von Messungen des isothermen Drosseleffektes

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte
DISSERTATION

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Walter Berger aus Breslau

Referent: Prof. Dr.-Ing. R. Suhrmann
Korreferent: Priv.-Doz. Dr.-Ing. G. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung:
6. Juli 1934

Verlag: Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie, Berlin W 50, Rankestraße 5
1937

Erschien auch in „Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie", Jahrgang 41, Heft 9, 1934 und in „Zeitschrift für Technische Physik", Jahrgang 15, Nr. 10, 1934

Das I-T-Diagramm des Methans auf Grund von Messungen des isothermen Drosseleffektes

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte
DISSERTATION

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Walter Berger aus Breslau

Referent: Prof. Dr.-Ing. R. Suhrmann
Korreferent: Priv.-Doz. Dr.-Ing. G. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung:
6. Juli 1934

Verlag: Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie, Berlin W 50, Rankestraße 5
1937

*41438

Die vorliegende Untersuchung wurde angeregt durch meinen verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Eucken, dem ich für zahlreiche Ratschläge und fördernde Anteilnahme zu aufrichtigem Dank verpflichtet bin. Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. K. Clusius schulde ich ebenfalls Dank für seine tatkräftige Unterstützung.

Die Durchführung der Arbeit wurde ermöglicht durch die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, die durch Gewährung von Mitteln und Bereitstellung des Versuchsgases durch ihren Chefchemiker Herrn Dr. F. Pollitzer ihr Interesse bekundete, wofür auch an dieser Stelle mein wärmster Dank ausgesprochen sein möge. Desgleichen schulde ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft Dank für die wiederholte Gewährung eines Forschungsstipendiums.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Das I-T-Diagramm des Methans.

1. Zu den Gasen, deren technische Bedeutung gegenwärtig stark in Zunahme begriffen ist, gehört zweifellos das Methan. Einerseits stehen reiche Naturgasquellen zur Verfügung, von denen z. Zt. nur ein kleiner Teil ausgenützt wird, andererseits besteht die Möglichkeit, mittels des Verfahrens der Firma Linde zur Zerlegung von Koksofengas große Mengen an Methan zu gewinnen; schließlich tritt das Methan auch als (unerwünschtes) Abfallprodukt bei der synthetischen Benzinherstellung in nicht unbeträchtlicher Menge auf.

Für das Methan existieren z. Zt. hauptsächlich zwei technische Verwendungsmöglichkeiten: Erstens wird es zum autogenen Schneiden von Metallen benutzt, und zwar vorzugsweise gemischt mit Wasserstoff; hierzu kommt ferner eine beschränkte Anwendung des Methans zum Schweißen bestimmter Metalle (Kupfer, Aluminium), die nur eine mäßig hohe Temperatur erfordern. Zweitens benutzt man komprimiertes Methan in Stahlflaschen als Treibmittel für Lastkraftwagen, wozu es sich sehr gut bewährt hat. Da es gegenüber Benzin den Vorteil großer Billigkeit hat und im Inland praktisch in unbegrenzter Menge zur Verfügung steht, darf man erwarten, daß seine Verwendung als Treibstoff für Lastkraftwagen, die einen beschränkten Aktionsradius besitzen, in Zukunft erheblich anwachsen wird.

Unter den geschilderten Umständen wird voraussichtlich die bereits beim Sauerstoff häufig diskutierte Frage auch beim Methan aktuell werden, ob es nicht vorteilhaft ist, das Gas zum Transport und für die Aufbewahrung in großem Maßstab zu verflüssigen und es dann erst an bestimmten Verteilungsstellen unter Druck in die Stahlflaschen zu vergasen, mit denen die Wagen beschickt werden. Gerade beim Methan erscheint dieses Verfahren deshalb aussichtsvoll, weil es sich erheblich leichter als Luft verflüssigen läßt (nach dem Lindeschen Verfahren etwa mit dem 2-3 fachen Nutzeffekt; vgl. hierzu Zahlentafel 7.)

2. Wenn somit eine technische Methanverflüssigung in den Bereich der Möglichkeit rückt, entsteht die Aufgabe, die hierfür erforderlichen kalorischen Unterlagen bereitzustellen, insbesondere das I-T-Diagramm so exakt wie möglich zu ermitteln. Diese Aufgabe erschien übrigens nicht nur im Hinblick auf das Methan selbst, sondern aus einem allgemeineren Grunde von Interesse, nämlich um zu prüfen, ob sich nicht ein Meßverfahren angeben läßt, welches verhältnismäßig anspruchslos ist, d. h. auch in kleineren Laboratorien ohne Schwierigkeiten benutzt werden kann und trotzdem hinreichend genaue Unterlagen für das I-T-Diagramm liefert. Bei der Durchsicht der Literatur findet man, daß diese Unterlagen bei den meisten technisch wichtigen Gasen recht dürftig und lückenhaft sind; eigentlich verfügen wir nur bei der Luft und beim Wasserdampf, z. T. auch beim NH_3 über wirklich zuverlässige I-T-Diagramme. Die Ursache hierzu beruht vor allem darin, daß man zur Aufstellung solcher Diagramme fast ausschließlich Messungen des sog. Joule-Thomson-Effektes (isenthalpischen Drosseleffektes) benutzt hat. Diese pflegen aber nur dann wirklich zuverlässige Ergebnisse zu liefern, wenn man mit relativ großen Apparaturen arbeitet, die recht erhebliche Gasmengen beanspruchen. Von vornherein vorteilhaft erscheint indessen, namentlich wenn man auf kleine Gasmengen beschränkt ist, eine Messung des isothermen Drosseleffektes $\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = \delta_T$, da Störungen durch Wärmeverluste, welche die Hauptfehlerquelle kalorimetrischer Messungen bilden, durch eine bei konstanter Temperatur arbeitende Apparatur weitgehend ausgeschaltet sind.

Das Prinzip der Meßmethode des isothermen Drosseleffektes ist überaus einfach: Die bei der Entspannung um eine bestimmte Druckdifferenz $\triangle p$ des Gases primär auftretende Abkühlung wird sofort durch eine elektrisch zugeführte, genau dosierbare Wärmemenge Q derart kompensiert, daß das eintretende und austretende Gas genau die gleiche Temperatur besitzen; da dann Q der Enthalpieänderung $\triangle I$ gleichzusetzen ist, enthält man unmittelbar $\frac{\triangle I}{\triangle p} \cong \left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = \delta_I$, falls $\triangle p$ klein genug (von der Größenordnung einiger Atmosphären) gewählt wird. Einzelheiten der von uns ausgearbeiteten

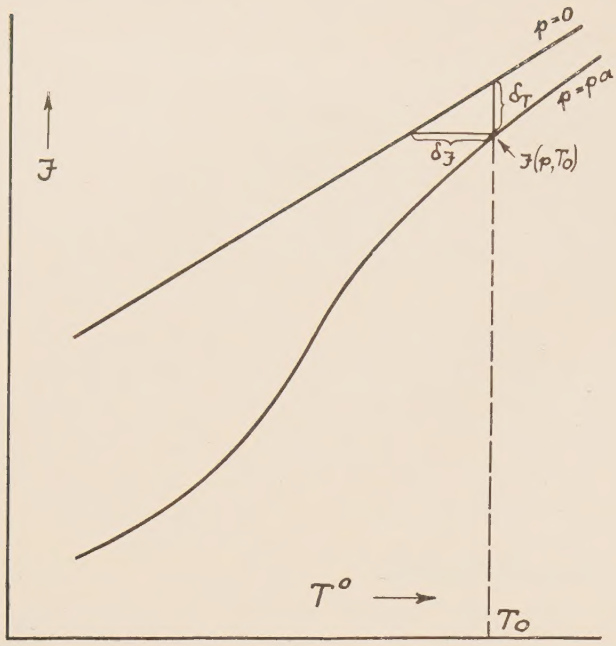

Abb. 1.

Apparatur finden sich an anderer Stelle beschrieben[1]); erwähnt sei an dieser Stelle nur, daß man bei derselben für einen Einzelversuch mit etwa 100 bis 150 l Gas (unter Atmosphärendruck) auskommt. Um eine größere Anzahl von Versuchen durchführen zu können, wird das verbrauchte Gas zunächst in einem Gasometer aufgefangen, dann in flüssiger Luft kondensiert und schließlich wieder unter Druck in die Vorratsflasche hinein verdampft, so daß für die Aufstellung eines ganzen I-T-Diagrammes der Inhalt einer auf ca. 150 Atm. komprimierten großen 40 l-Stahlflasche ausreicht.

Die Ermittelung des I-T-Diagrammes aus dem isothermen Drosseleffekt ist ebenso einfach wie die aus dem isenthalpischen Drosseleffekt. In beiden Fällen sieht man die Isobare $I = f(T)$ für $p = 0$ als gegeben an (vgl. Abb. 1); während man nun in letzterem Falle einen Punkt der Isobaren $p = p_a$ findet, indem man den zwischen p_a und $p = 0$ gemessenen Joule-Thomson-Effekt (δI) horizontal von der Isobaren $p = 0$ nach rechts einträgt, daß der Endpunkt der Strecke gerade auf die Ausgangstemperatur T_0 fällt, hat man den isothermen Drosseleffekt (δT) bei der Temperatur T_0 von der Isobaren $p = 0$ nach unten aufzutragen.

Obgleich es im Prinzip möglich ist, die Methode des isothermen Drosseleffektes auch unterhalb des kritischen Punktes zu verwenden, wo es in erster Linie auf eine exakte Ermittelung der Verdampfungswärme ankommt, zogen wir es vor, letztere Größe mittels der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$L = T \frac{d p_s}{d T} (v_{gas} - v_{fl.}) \qquad (1)$$

aus der Temperaturabhängigkeit $\frac{d p_s}{d T}$ des Dampfdruckes und den Sättigungsvolumina v_{fl} und v_{gas} (der Flüssigkeit und des Dampfes) bei den betr. Temperaturen zu berechnen. Für diese Größen liegen zwar in der Literatur brauchbare Angaben vor, zur Ergänzung und Kontrolle wurden von uns aber noch einige Dampfdruckmessungen ausgeführt, da das Verfahren, um richtige Werte für L zu erhalten, bekanntlich eine große Genauigkeit der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes verlangt.

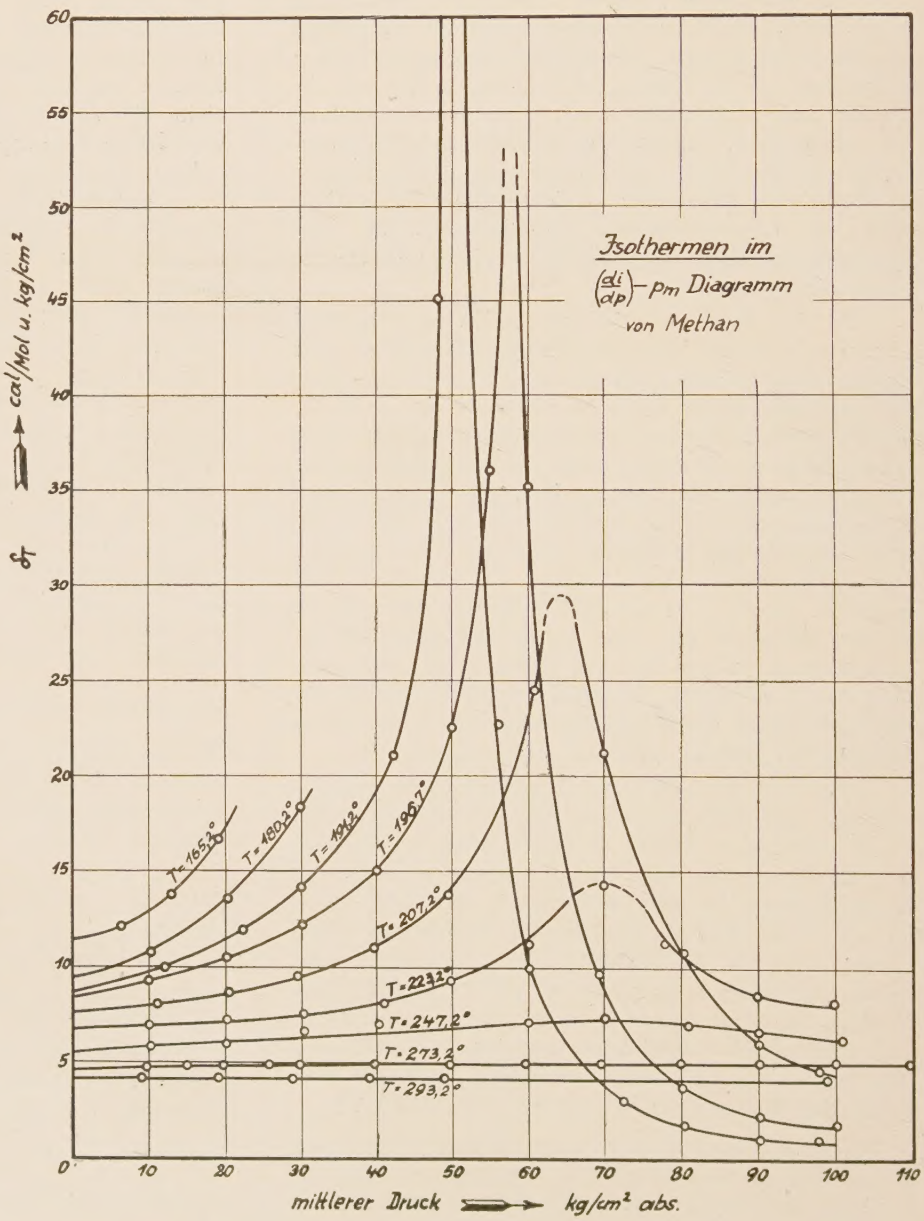

Abb. 2.

[1]) Ztschr. für techn. Phys. **13**, 267, 1932; **15**, 1934.

3. Die unmittelbaren Ergebnisse der Versuche für den isothermen Drosseleffekt δ_T, die bei einer Reihe von Temperaturen mit relativ kleinen Druckdifferenzen ausgeführt wurden und die daher direkt den differentialen Effekt δ_T liefern, sind in Zahlentafel 1 und auf Abb. 2 als Isothermen graphisch wiedergegeben.

Zahlentafel 1.

Differentialer isothermer Drosseleffekt des Methans.

T^0 (abs.)	$\dot{n}$ (Mol pro 1000 Sek.)	p_m (at)	Δp (at)	ΔI_T (cal/Mol)	δ_T cal/Mol u. at)
293,2	2,42	9,23	3,542	14,165	3,998
	2,67	19,17	3,665	14,77	4,029
	3,55	28,93	4,15	16,74	4,035
	4,14	39,06	3,872	15,66	4,041
	4,81	49,00	3,995	16,16	4,043
	2,71	98,11	3,762	15,041	3,987
273,2	3,03	9,87	2,27	10,47	4,614
	2,88	14,87	2,26	10,62	4,697
	2,86	19,87	2,26	10,56	4,672
	2,06	24,75	2,495	11,95	4,801
	2,85	29,75	2,508	12,15	4,842
	3,79	39,69	2,63	12,65	4,847
	4,15	49,60	2,679	13,51	4,842
	4,42	59,664	2,73	13,28	4,865
	4,56	69,80	2,40	11,905	4,961
	1,63	80,05	1,897	9,385	4,947
	2,97	90,05	1,896	9,337	4,921
	1,28	100,05	1,897	9,30	4,902
	2,39	110,05	1,897	9,348	4,928
247,2	1,35	10,17	1,66	9.515	5,73
	6,62	19,96	1,759	10,42	5,926
	4,08	30,15	1,701	11,145	6,56
	4,32	40,13	1,742	12,08	6,93
	3,59	59,98	2,039	14,25	6,99
	4,58	70,15	1,702	12,405	7,23
	1,13	80,92	2,161	15,24	7,052
	6,04	90,05	1,897	12,31	6,49
	1,32	101,05	1,897	11,52	6,073
223,2	1,38	9,90	2,203	15,05	6,81
	1,99	20,06	1,878	13,395	7,105
	2,72	30,03	1,94	14,405	7,425
	2,72	40,15	1,702	13,675	8,035
	3,36	49,82	2,36	21,51	9,12
	1,74	60,05	1,897	21,21	11,177
	3,55	70,05	1,897	26,95	14,21
	2,51	77,55	1,897	21,23	11,19
	3,15	90,05	1,897	15,99	8,432
	1,41	100,05	1,897	15,675	8,265
207,2	1,70	11,25	1,51	12,095	8,01
	1,58	20,65	1,703	14,61	8,58
	1,34	29,72	2,36	22,26	9,43
	1,59	39,51	1,492	16,145	10,825
	2,28	49,50	1,499	20,88	13,93
	0,22	61,05	1,897	46,27	24,405
	1,96	70,05	1,897	39,986	21,09
	2,55	80,05	1,897	20,093	10,593
	1,63	90,05	1,897	11,075	5,84
	1,34	97,55	1,897	8,555	4,51
196,7	1,17	10,06	1,867	17,103	9,161
	1,53	19,94	2,12	21,90	10,33
	3,31	29,82	2,36	28,655	12,14
	3,07	40.08	1,839	27,455	14 93
	5,25	50 09	1,82	40,80	22,43
	2,23	55,03	1,943	70,01	36,03
	1,33	59,92	2,16	75,80	35,09
	3,09	68,98	2,04	19,415	9,51
	2,29	80,05	1,897	6,81	3,59
	1,68	90,05	1,897	4.002	2,11
	2,75	100,05	1,897	3,21	1,592

Zahlentafel 1 (Fortsetzung).

T^0 (abs.)	$\dot{n}$ (Mol pro 1000 Sek.)	p_m (at)	Δp (at)	ΔI_T (cal/Mol)	δ_T (cal/Mol u. at)
191,2	0,86	11,95	2,102	20,795	9,892
	1,23	22,38	1,24	14,62	11,79
	1,19	30,11	1,78	24,97	14,03
	5,86	42,31	1,38	29,8	21,07
	1,78	47,72	1,56	70,37	45,12
	1,93	55,95	2,102	47,70	22,713
	1,22	59,93	2,14	21,24	9,923
	3,34	72,71	1,48	4,26	2,88
	5,69	80,13	1,74	2,78	1,60
	7,89	90,15	1,70	1,666	0,98
	7,50	97,55	1,897	1,565	0,825
180,2	0,59	10,15	1,70	18,31	10,77
	2,27	20,20	1,60	21,62	13,51
	2,48	29,82	2,36	44,64	18,29
165,2	0,88	6,40	1,202	14,44	12,01
	2,25	12,58	0,84	11,40	13,57
	1,16	19,02	1,96	32,25	16,51

Ferner wurden noch in der Nähe des kritischen Punktes einige Messungen vorgenommen, bei denen die Druckdifferenz vor und nach der Entspannung 30—50 at betrug und die daher den integralen Drosseleffekt lieferten.

Zahlentafel 2.

Integraler isothermer Drosseleffekt des Methans.

T^0 abs.	$\dot{n}$ Mol pro 1000 sec.	p_1 abs. kg/cm²	p_2 abs. kg/cm²	$\triangle p$ kg/cm²	$(\triangle I)_T$ cal/Mol
194,85	0,258	81,0	51,0	30,0	656,3
191,4	0,243	81,0	41,0	40,0	889,2
182,2	0,334	81,0	31,0	50,0	1111,6

Diese in Zahlentafel 2 wiedergegebenen Messungen leisteten vor allem für den Anschluß der aus dem differentialen Effekt oberhalb des kritischen Punktes gewonnenen Angaben an die unterhalb desselben aus der Verdampfungswärme sich ergebenden Unterlagen für die spätere Konstruktion des I-T-Diagrammes gute Dienste.

4. Das Ergebnis unserer Dampfdruckmessungen, die mit mehrfach (durch Destillation) gereinigtem CH_4 ausgeführt wurden, gibt Zahlentafel 3 wieder, die in ihrem unteren Teil gleichzeitig ältere von Cardoso[1]) herrührende Daten enthält.

Wie Abb. 3 zeigt, liegen die Meßpunkte bei den Versuchsreihen befriedigend genau auf einem gemeinsamen Kurvenzug.

Zur Berechnung von L nach Gl. (1) wurden nun eine Anzahl Werte für $\frac{dp}{dT}$ durch graphische Differentiation der gemessenen Dampfdruckkurve gewonnen, während die entsprechenden Angaben der Gas- bzw. Flüssigkeitsvolumina aus Dichtemessungen von Cardoso[2]) ermittelt wurden[3]). Außerdem konnte die Verdampfungswärme beim Siedepunkt $\vartheta_s = -161{,}37^0$, ($T_s = 111{,}8^0$ abs.) aus der Dampfdruckkurve berechnet werden, deren Verlauf dort auf Grund von Messungen von Henning und Stock[4]) gut bekannt ist.

[1]) E. Cardoso, J. de Chimie phys. **13**, 332 (1915).

[2]) E. Cardoso, loc. cit. S. 342.

[3]) Zeitschr. f. Phys. **4**, 226, (1921).

[4]) Bei der Temperatur $111{,}8^0$ wurde v_{gas} aus dem idealen Gasgesetz unter Berücksichtigung des aus Gl. (8) sich ergebenden B-Wertes berechnet.

Zahlentafel 3.

Dampfdrucke von Methan.

p (kg/cm²)	t^0 C	T^0 abs	
4,1	—141,38	131,82	eigene Messungen
5,0	—137,01	136,19	
6,0	—133,29	139,91	
7,0	—132,48	140,72	
8,0	—127,74	143,46	
9,1	—126,66	146,54	
10,1	—124,75	148,35	
11,0	—123,15	150,05	
12,1	—121,40	151,80	
13,1	—119,08	154,12	
14,0	—117,33	155,87	
15,0	—115,88	157,32	
16,9	—113,11	160,09	
19,0	—111,54	161,76	
21,2	—107,31	165,89	
23,8	—104,14	169,06	
27,7	— 99,77	173,43	
30,4	— 96,93	176,27	
33,5	— 94,05	179,15	
34,6	— 93,15	180,05	
35,7	— 92,23	180,97	
30,36	— 97,0	176,2	Cardoso
32,04	— 95,0	178,2	
36,57	— 91,0	181,2	
40,17	— 88,0	185,2	
43,41	— 85,5	187,7	
45,31	— 84,4	188,8	
$p_k = 47{,}10$	— 82,85	$190{,}35 = T_k$	

Die erhaltenen Werte sind in Zahlentafel 4 und in Abb. 4 wiedergegeben (auf letzterer ist gleichzeitig auch die reduzierte Verdampfungswärme $\frac{L}{RT_k}$ in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur $\frac{T}{T_k}$ aufgetragen).

Zur Konstruktion des I-T-Diagrammes war es zweckmäßig, zunächst durch graphische Integration der Isothermen $\delta T = f(p_m)$ zwischen je zwei Drucken von 10 kg/cm² Unterschied die Integralwerte des Drosseleffektes zwischen den Isobaren $p = 0$, $p = 10$ und $p = 20$ usw., d. h. die Differenz der Wärmeinhalte zweier Punkte gleicher Temperatur von 10 kg/cm² Druckunterschied zu ermitteln. Die so erhaltenen Werte sind in der nachstehenden Zahlentafel 5 zusammengestellt.

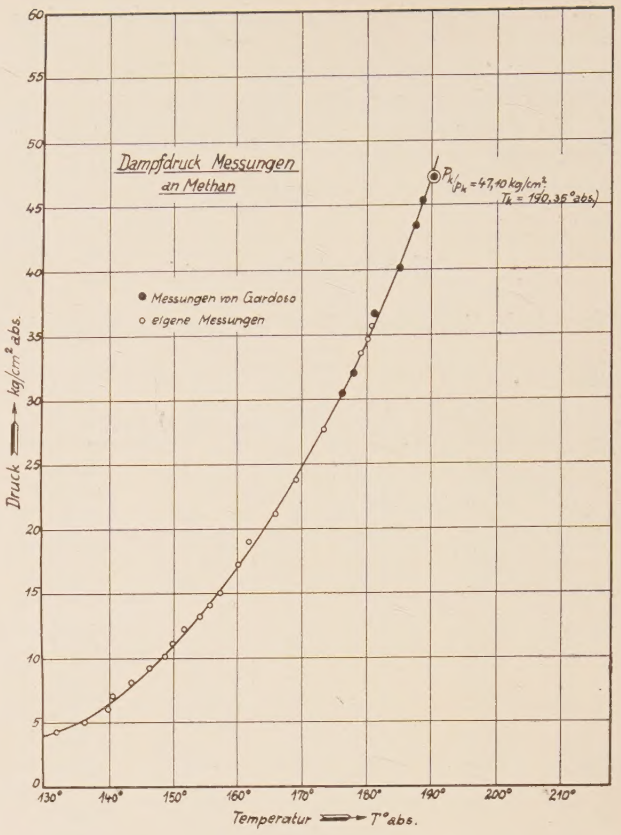

Abb. 3.

Zur Festlegung des vollständigen I-T-Diagramms war, wie bereits oben angedeutet, ferner die Kenntnis der Isobaren $I_{T,0} = f(T)$ für $p = 0$ erforderlich, die sich aus den auf sehr kleine Drucke reduzierten Molwärmen des Methans $I_{T,0} = \int_0^T C_{p0}\, dT$ gewinnen läßt. Das sicherste Verfahren, welches C_{p0} liefert, besteht in einer Berechnung mittels der Planck-Einsteinschen Formel, welche nach Eucken und Parts[1]) für Methan die Gestalt

$$C_{p0} = \frac{8}{2} R + \varphi(\Theta_1) + 2\varphi(\Theta_2) + 3\varphi(\Theta_3) + 3\varphi(\Theta_4) \quad (2)$$

annimmt, wenn Θ_1, Θ_2, Θ_3 und Θ_4 die sog. charakteristischen Temperaturen der CH_4-Molekel bedeuten, für welche auf Grund optischer Messungen die Werte $\Theta_1 = 1870$, $\Theta_2 = 4322$, $\Theta_3 = 4344$ und $\Theta_4 = 2008$ einzusetzen sind. Uebrigens stimmen, wie Eucken und Parts zeigten, die so ermittelten C_{p0}-Werte recht befriedigend mit den (wahrscheinlich etwas weniger genauen) Ergebnissen unmittelbarer kalorimetrischer Messungen überein.[2]) Auf diese Weise

[1]) Eucken und Parts, Nachr. d. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen, Heft 3 (1932).

[2]) Heuse, Ann. d. Phys. **59**, 86 (1919).

Zahlentafel 4.

Verdampfungswärme des Methans (cal/Mol).

T^0 abs	111,8	166,2	173,2	178,2	179,2	183,2	187,2	188,2	189,2
$\frac{dp}{dT}$	0,0649	0,797	0,951	1,087	1,112	1,190	1,236	1,241	1,246
$v_{gas} - v_{fl}$ (l)	88,58	28,96	19,89	15,30	13,62	10,94	6,87	5,71	4,51
L	1930	1441	1169,5	1113,2	1019,0	895,5	596,5	501,0	399,5

Zahlentafel 5.

Graphisch bestimmte Werte des integralen Drosseleffektes bei 10 at Druckdifferenz (cal/Mol).

T^0 abs	293,2	273,2	247,2	223,2	207,2	196,7	191,4	180,2	165,2^0
$p_1 - p_2$									
0—10	39,98	45,75	55,01	66,91	76,97	85,48	92,30	101,38	118,95
10—20	40,17	46,50	58,79	73,37	87,00	98,15	102,65	118,75	144,25
20—30	40,16	46,88	60,69	78,46	98,15	115,53	127,62	157,50	
30—40	40,26	47,44	62,00	80,37	101,35	103,83	153,38		
40—50	40,36	48,20	64,28	84,27	122,68	177,58	439,85[1])		
50—60	40,46	49,05	66,55	103,40	191,35	453,70	362,30		
60—70	40,55	50,03	69,39	137,25	226,75	168,68	63,16		
70—80	40,46	50,08	80,75	134,45	164,90	54,63	22,58		
80—90	40,26	50,09	77,71	88,69	75,83	26,66	10,89		
90—100	40,07	50,07	71,29	83,39	49,53	17,21	8,32		

[1]) Unter Heranziehung des bei 191,4^0 für den Integraleffekt (Zahlentafel 2) gewonnenen Wertes.

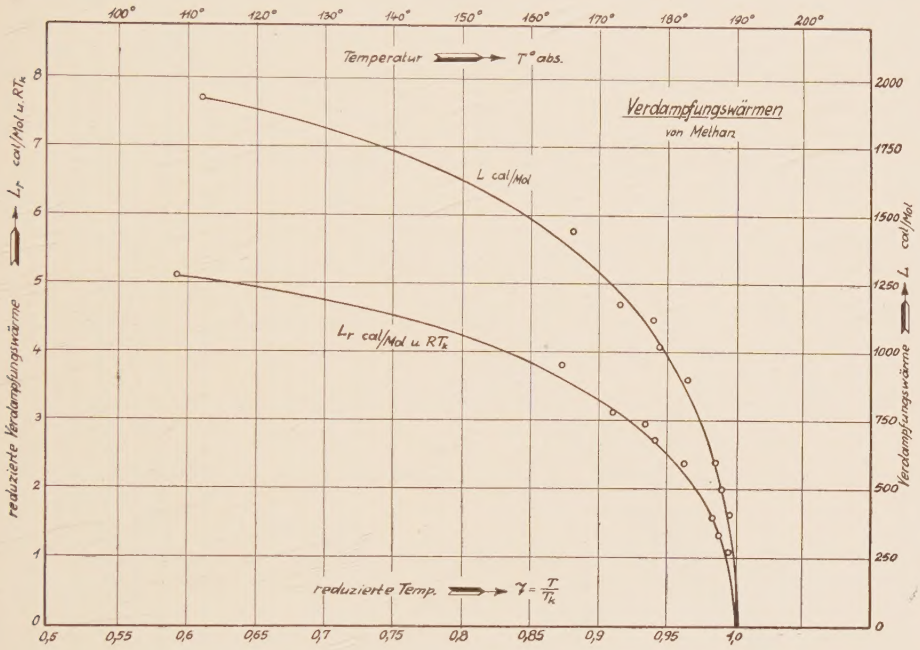

Abb. 4.

gelangt man für die Isobare bei $p = 0$ zu folgender Zahlenreihe (Zahlentafel 6):

Zahlentafel 6.

Isobare der Enthalpie bei $p = 0$ (cal/Mol)[6])

T	125^0	150^0	200^0	250^0	300^0 abs
$I_{T,0}$	2400	2598	2996	3398	3809 cal/Mol

[6]) Als Bezugswert wurde willkürlich der Wert 2400 cal bei $T = 125^0$ festgesetzt.

Für die endgültige Konstruktion des vollständigen I-T-Diagramms sind nunmehr sämtliche Unterlagen vorhanden: Aus den Angaben der Zahlentafel 4 (die im Sättigungsgebiet noch einer geringfügigen Extrapolation bedurften), aus den Dampfdrucken (Abb. 3) und den Verdampfungswärmen (Abb. 4) gelangt man mittels des oben (Abb. 1) skizzierten Verfahrens zu dem das eigentliche Endergebnis enthaltenden Kurvenblatt (Abb. 5) für das I-T-Diagramm des Methans. Ausgezogen sind die durch unmittelbare Messungen gewonnenen Kurven. Hinzugefügt sind noch (als punktierte Kurven) bis 150 at einige Isobaren, die durch Extrapolation gewonnen wurden.[1])

Der Vollständigkeit halber ist auf Abb. 6 noch ein reduziertes I-T-Diagramm beigefügt, welches man gewinnt, indem man $I_{T,0}$ durchweg gleich Null setzt und den Quotienten $\frac{I_{Tp} - I_{T0}}{RT_k}$ als Funktion der reduzierten Temperatur $\frac{T}{T_k}$ aufträgt[2]), wobei die einzelnen Isobaren durch die reduzierten Drucke $\left(p = \frac{p}{p_k}\right)$ gekennzeichnet sind. In dasselbe Diagramm sind neben den reduzierten Isobaren des Methans auch die der Luft eingetragen (als punktierte Kurven). Wäre das Theorem der übereinstimmenden Zustände streng gültig, so müßten beide Kurvenscharen sich vollständig decken; es zeigt sich indessen, daß nur in beschränkten Gebieten, vor allem in der Nähe der Isobaren für $p = 1$ und

[1]) Die Lage des kritischen Punktes wird festgelegt, indem man die Mittelpunkte der Verbindungslinien zweier zum gleichen Druck gehörigen Punkte der Sättigungslinie bis zur kritischen Temperatur extrapoliert. Der Schnittpunkt der schwachgekrümmten Mittellinie mit der Sättigungskurve liefert den kritischen Punkt.

[2]) Vgl. hierzu F. Pollitzer, Müller-Pouillets Lehrb. d. Phys., 11. Aufl. Band III, 1 S. 411.

bei kleinen Drucken eine befriedigende Uebereinstimmung besteht, während der Verlauf der Isobaren bei höheren Drucken für beide Gase merklich verschieden ist.

6. Aus dem Diagramm (Abb. 5) ergaben sich für den Nutzeffekt bei der Verflüssigung des Methans nach dem Lindeverfahren (sog. Verflüssigungsgrad) folgende Werte (Zahlentafel 7), falls man annimmt, daß innerhalb des Gegenströmers ein idealer Wärmeaustausch stattfindet:

Zahlentafel 7. Verflüssigungsgrad des Methans nach dem Lindeverfahren in %.

Anfangstemperatur	Anfangsdruck	Enddruck 1 Atm.	Enddruck 5Atm.
0° C	p = 50 at	7%	6,5%
	p = 100 at	15	14,5
	p = 150 at	23	22,5
20° C	p = 50 at	6	5,5
	p = 100 at	12	11,5
	p = 150 at	18,5	18

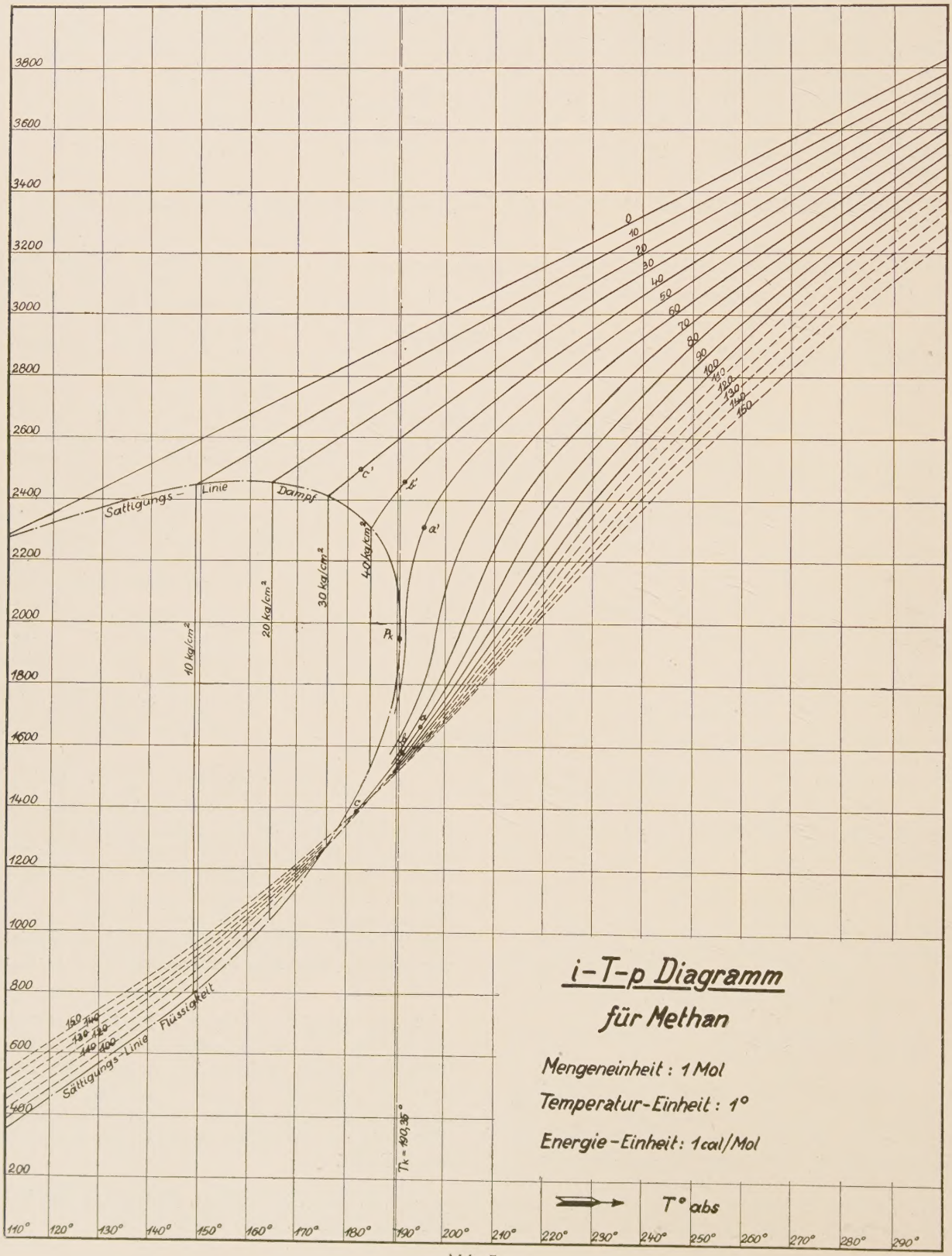

Abb. 5.

7. Zum Schluß mögen noch einige weitere Daten mitgeteilt werden, die sich nach dem I-T-Diagramm bezw. unmittelbar aus δ_T leicht herleiten lassen.

Da für die Molwärme bei konstantem Druck die Beziehung $C_p = \left(\frac{d\,i}{d\,T}\right)_p$ gilt, läßt sich dieselbe unmittelbar durch graphische Differentiation der Isobaren des I-T-Diagramms gewinnen; freilich können an die Genauigkeit der so erhaltenen Zahlen, die auf Abb. 7 als Isobaren eingetragen sind, nur bescheidene Anforderungen gestellt werden[1]). —

Auf Grund der bekannten thermodynamischen Beziehungen.

[1]) Der Fehler ist durchschnittlich auf etwa 3% einzuschätzen, doch kann er gelegentlich, z. B. in der Nähe des kritischen Punktes, auch größer sein.

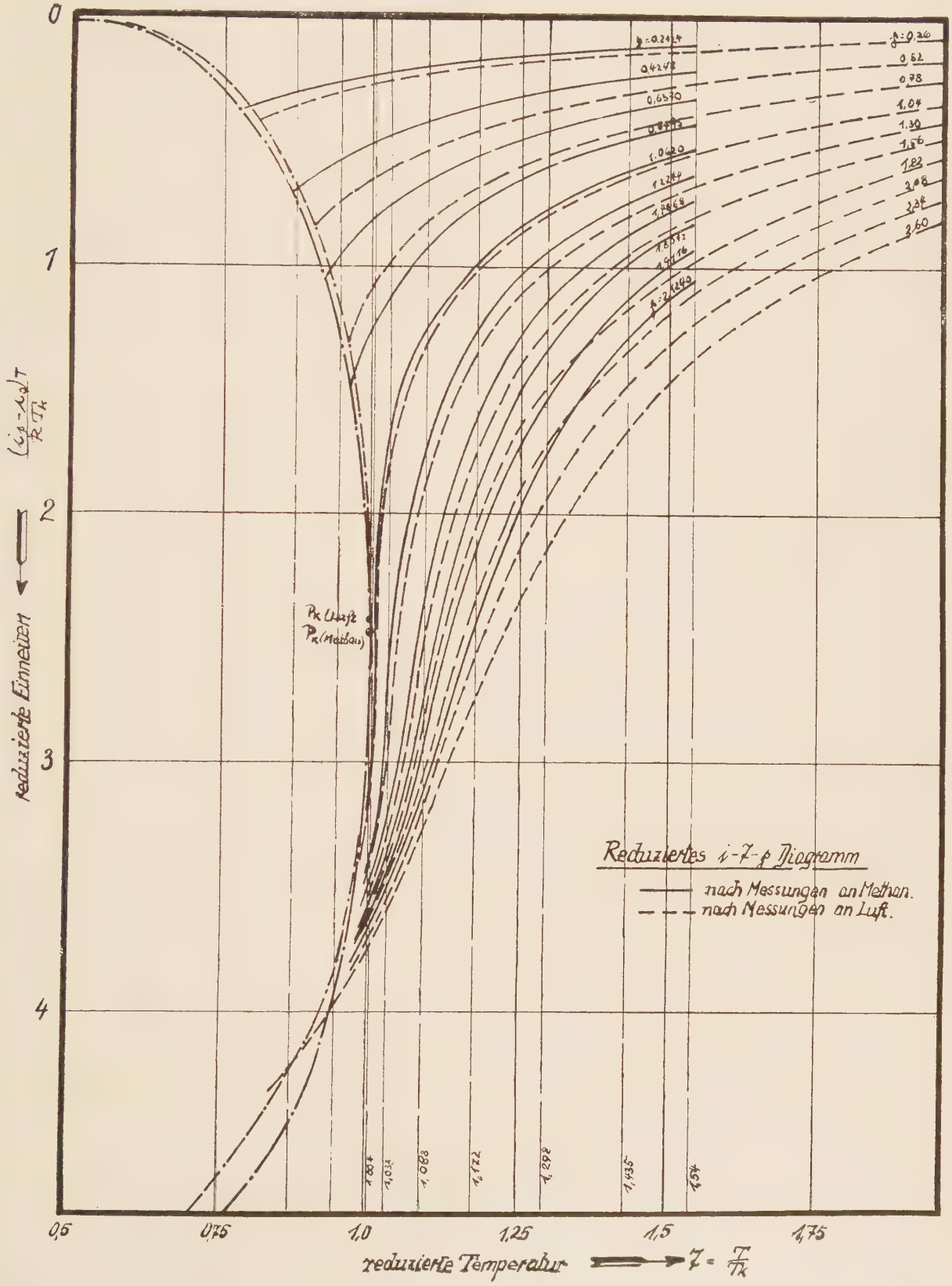

Abb. 6.

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v \quad (3)$$

wird eine Beziehung zwischen δ_T und thermischen Zustandsgrößen hergestellt, durch welche es möglich ist, aus Messungen von δ_T Rückschlüsse auf die Größe der Abweichungen des betr. Gases vom idealen Gaszustand zu ziehen. Verwendet man nämlich die für mäßig verdünnte Gase gültige Gleichung

$$pv = RT + Bp,$$

so folgt

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_T = \delta_{T0} = B - T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_p \quad (4)$$

oder

$$\frac{\delta_{T0}}{T^2} = \frac{B - T\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)}{T^2} = \quad (5),$$

$$= -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{B}{T}\right)$$

wobei δ_{T0} den Grenzwert des Drosseleffektes für verschwindend kleine Drucke darstellt.

Die Integration von (5) ergibt:

$$B = -T\int\frac{\delta_{T0}}{T^2} + T \cdot \text{Const.} \quad (6)$$

Da nun in B sicher kein in T lineares Glied auftritt, kann man die Konstante gleich Null setzen, erhält also:

$$B = -T\int\frac{\delta_{T0}}{T^2} \quad (6a)$$

Um dieses Integral numerisch auszuwerten, hat man δ_{T0} als empirische Temperaturfunktion darzustellen. Wie sich zeigen läßt[1]), gilt mit befriedigender Genauigkeit:

$$\delta_{T0} = 1{,}09 - \frac{26000}{T^{1,5}} \text{ (cal/Mol und kg/cm}^2\text{)} \quad (7),$$

woraus unmittelbar

$$B = 46{,}5 - \frac{444000}{T^{1,5}} \text{ (in cm}^3\text{/Mol)} \quad (8)$$

folgt.

Soweit uns bekannt, liegen beim Methan noch keine direkten Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit von B vor; bei 0^0 C erhält man aus dem Ergebnis einer Präzisionslitergewichtsbestimmung von Baume und Perot[2]) $B = -56{,}6$ cm^3/Mol, während Gleichung (8) zu dem Wert $B = -51{,}9$ cm^3/Mol führt.

[1]) Vgl. die zweite in Fußn. [1]), S. 6 erwähnte Abhandlung.

[2]) Baume und Perrot, J. de Chim. phys. **7**, 372 (1919).

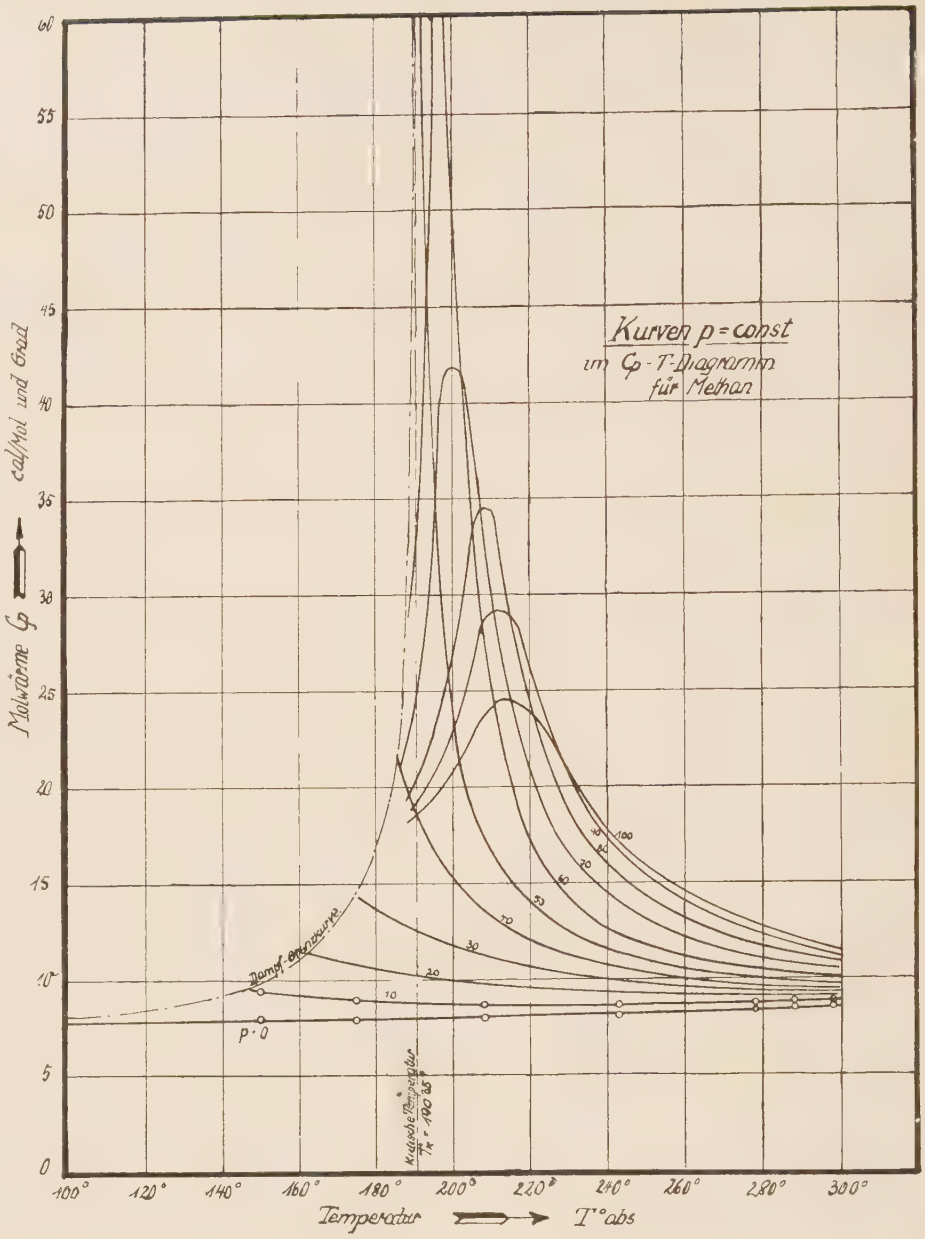

Abb. 7.

Auf Grund der Beziehung[1]):

$$C_p = C_{p0} - T\int_0^p \frac{\partial^2 B}{\partial T^2}\, dp$$

bezw.

$$C_p = C_{p0} - T\frac{\partial^2 B}{\partial T^2}\, p \quad (9)$$

und des Ausdrucks 8 gelangt man nunmehr zu der Formel:

$$C_p = C_{p0} + \frac{3{,}90 \cdot 10^4}{T^{2,5}}\, p \text{ cal/Mol} \quad (10)$$

welche wenigstens für mäßige Drucke etwas genauere Werte für C_p als das graphische Verfahren liefert. Einige mittels dieser Formel für $p =$ 10 Atm. berechnete Zahlenwerte sind auf Abb. 7 als Nullenkreise eingetragen.

[1]) A. Eucken, Hdb. d. Exp. Phys. **8**, 1 S. 466 (1929).

Lebenslauf

Als Sohn des Bäckermeisters Friedrich Berger wurde ich am 22. August 1907 in Breslau geboren, wo ich an der Landesoberrealschule am 11. März 1925 die Reifeprüfung bestand.

Nach erfolgter praktischer Tätigkeit legte ich am 4. Mai 1929 die Vorprüfung und am 15. November 1930 die Hauptprüfung als Maschineningenieur an der Technischen Hochschule Breslau ab.

Anschließend konnte ich durch ein Stipendium der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen und späterhin der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen bei Herrn Prof. Eucken die vorliegende Arbeit aufnehmen und im Frühjahr 1934 beenden.

Druck:
Verlagsanstalt H. Beucke & Söhne
Dissen TW.